

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27163 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 2/26,
265/10, D04H 1/64

(DE). SEUFERT, Michael [DE/DE]; Wellsring 32,
67098 Bad Dürkheim (DE). TÜRK, Johannes [DE/DE];
Oberkreuzstr. 19, 67459 Böhl-Iggelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10108

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Oktober 2000 (13.10.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, JP, KR, MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 49 592.0 14. Oktober 1999 (14.10.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(72) Erfinder; und

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DREHER, Stefan
[DE/DE]; Am Herzel 48, 67433 Neustadt (DE). RECK,
Bernd [DE/DE]; Beim Bergtor 14, 67269 Grünstadt

(54) Title: THERMOHARDENING POLYMER DISPERSION

(54) Bezeichnung: THERMISCH HÄRTBARE POLYMERDISPERSION

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous polymer dispersion, a method for its production and bonded substrates in a base from said dispersion.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Polymerdispersion, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und gebundene Substrate auf Basis dieser Dispersion.



WO 01/27163 A1

Thermisch härtbare Polymerdispersion

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch härtbare wässrige Polymerdispersionen, hergestellt in Gegenwart eines carboxylgruppenhaltigen Polymerisats, und deren Verwendung als Bindemittel für Formkörper.

10

Die Verfestigung von flächenförmigen Fasergebilden, beispielsweise Faservliesen, Formkörpern, wie Faserplatten oder Spanplatten etc., erfolgt häufig auf chemischem Weg unter Verwendung eines polymeren Bindemittels. Zur Erhöhung der Festigkeit, insbesondere der Nass- und Wärmestandfestigkeit, werden vielfach Bindemittel eingesetzt, welche Formaldehyd abspaltende Vernetzer enthalten. Damit besteht aber die Gefahr der Formaldehydmission.

Zur Vermeidung von Formaldehydmissionen wurden bereits zahlreiche Alternativen zu den bisher bekannten Bindemitteln vorgeschlagen. So sind aus der US 4,076,917 Bindemittel bekannt, welche Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-haltige Polymerisate und β -Hydroxyalkylamide als Vernetzer enthalten. Nachteilig ist die relativ aufwendige Herstellung der β -Hydroxyalkylamide.

25

Aus der EP-A-445 578 sind Platten aus feinteiligen Materialien, wie beispielsweise Glasfasern bekannt, in denen Mischungen aus hochmolekularen Polycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Alkanolaminen oder mehrwertigen Aminen als Bindemittel fungieren. Die Wasserfestigkeit der erhaltenen Platten ist jedoch nicht zufriedenstellend.

Aus der EP-A-583 086 sind formaldehydfreie, wässrige Bindemittel zur Herstellung von Faservliesen, insbesondere Glasfaservliesen, bekannt. Die Bindemittel enthalten eine Polycarbonsäure mit mindestens zwei Carbonsäuregruppen und gegebenenfalls auch Anhydridgruppen sowie ein Polyol. Diese Bindemittel benötigen einen phosphorhaltigen Reaktionsbeschleuniger, um ausreichende Festigkeiten der Glasfaservliese zu erreichen. Es wird darauf hingewiesen, dass auf die Anwesenheit eines derartigen Reaktionsbeschleunigers nur verzichtet werden kann, wenn ein hochreaktives Polyol eingesetzt wird. Als hochreaktive Polyole werden β -Hydroxyalkylamide genannt.

45

Die EP-A-651 088 beschreibt entsprechende Bindemittel für Substrate aus Cellulosefaser. Diese Bindemittel enthalten zwingend einen phosphorhaltigen Reaktionsbeschleuniger.

- 5 Die EP-A-672 920 beschreibt formaldehydfreie Binde-, Imprägnier- oder Beschichtungsmittel, die ein Polymerisat, welches zu 2 bis 100 Gew.-% aus einer ethylenisch ungesättigten Säure oder einem Säureanhydrid als Comonomer aufgebaut ist und mindestens ein Polyol enthalten. Bei den Polyolen handelt es sich um substi-
- 10 tuierte Triazin-, Triazintrion-, Benzol- oder Cyclohexylderivate, wobei die Polyolreste sich stets in 1,3,5-Position der erwähnten Ringe befinden. Trotz einer hohen Trocknungstemperatur werden mit diesen Bindemitteln auf Glasfaservliesen nur geringe Nassreißfestigkeiten erzielt.
- 15 Die DE-A-22 14 450 beschreibt ein Copolymerisat, das aus 80 bis 99 Gew.-% Ethylen und 1 bis 20 Gew.-% Maleinsäureanhydrid aufgebaut ist. Das Copolymerisat wird, zusammen mit einem Vernetzungsmittel, in Pulverform oder in Dispersion in einem wässrigen
- 20 Medium, zur Oberflächenbeschichtung verwendet. Als Vernetzungsmittel wird ein aminogruppenhaltiger Polyalkohol verwendet. Um eine Vernetzung zu bewirken, muss jedoch auf bis zu 300 °C erhitzt werden.
- 25 Die EP-A-257 567 beschreibt eine Polymerzusammensetzung, die erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Olefine, vinylaromatische Verbindungen, α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Ester, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride und Vinylhalogenide.
- 30 Während der Polymerisation wird ein in Wasser oder Alkali lösliches oder dispergierbares Harz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 20.000 zugegeben, um die Fließeigenschaften der Polymerisatzusammensetzung zu beeinflussen. Das Harz ist aus Olefinen, vinylaromatischen Verbindungen, α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und den Estern davon
- 35 oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden aufgebaut. Die Zusammensetzung ist zur Herstellung von formaldehydfreien Beschichtungen von Holzsubstraten brauchbar.
- 40 Die EP-A-576 128 beschreibt repulpierbare Klebstoffzusammensetzungen, die eine säurereiche Polymerkomponente und eine säurearme Polymerkomponente enthalten. Die säurearme Polymerkomponente basiert auf einem monomeren Gemisch von 40 bis 95 % eines Alkylacrylats oder -methacrylats und 5 bis 60 % einer ethylenisch un-
- 45 gesättigten Säure, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die säurearme Polymerkomponente basiert auf einem Monomergemisch aus 90 bis 100 % eines Alkylacrylats oder Alkylmethacrylats und 0 bis

10 % einer ethylenisch ungesättigten Säure. Die Herstellung der Zusammensetzung erfolgt durch wässrige Emulsionspolymerisation, wobei die säurereiche Polymerkomponente in Anwesenheit der säurereichen Polymerkomponente oder umgekehrt polymerisiert wird. Der pH der Zusammensetzung wird durch Zugabe von Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid auf den gewünschten Wert eingestellt. Die Zusammensetzung ist als druckempfindlicher Klebstoff, Lamination Klebstoff, Klebstoff für textile Gewebe, Fliesen und Verpackungen und als Holzleim brauchbar.

10

Die US-A-5,314,943 beschreibt eine niedrigviskose, rasch härtende, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung für Textilmaterialien. Die Zusammensetzung umfasst einen Latex, bei dem es sich um ein Copolymer auf Basis einer vinylaromatischen Verbindung und eines konjugierten Diens handelt, und ein wasserlösliches Copolymer, welches durch Copolymerisation eines Gemisches aus wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Polycarbonsäure und wenigstens einer olefinischen ungesättigten Monocarbonsäure erhalten wird.

20

Die US-A-4,868,016 beschreibt eine Zusammensetzung auf Basis von wenigstens einem thermoplastischen, in wässrigem alkalischen Medium unlöslichen Latexpolymer und wenigstens einem alkalilöslichen Polymer, das mit dem Latexpolymer nicht kompatibel ist.

25 Das Latexpolymer ist ein in Wasser dispergiertes Polymer, das aus Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, vinylaromatischen Verbindungen und Vinylestern aufgebaut sein kann und zusätzlich 0,5 bis 3 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält. Auch das alkalilösliche Polymer ist aus den genannten Monomeren aufgebaut, enthält jedoch 10 bis 60 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Sie ist dazu brauchbar, Substrate mit einem Überzug zu versehen.

Es ist bekannt, dass stabile wässrige (Meth)acrylatdispersionen durch Emulsionspolymerisation in Anwesenheit von Schutzkolloiden nur dann erhalten werden, wenn wenigstens 50 % Vinylacetat, bezogen auf Gesamtmonomere, einpolymerisiert werden. Bei weniger als 50 % Vinylacetat erfolgt Agglomeration. Die US 4,670,505 beschreibt zur Lösung dieses Problems eine Polyacrylatdispersion, die durch Emulsionspolymerisation in Anwesenheit von 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Aminoalkohols mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen und 0,04 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf Gesamtmonomere, eines Schutzkolloids hergestellt wird.

45 Aus der EP-537910 sind Gemische von Emulsionspolymerisaten, die vorzugsweise aus Styrol und n-Butylacrylat aufgebaut sind, mit säurereichen wasserlöslichen Polymerisaten bekannt, die bei der

Verwendung als Bindemittel für Anstriche zu Beschichtungen mit guter Substratbenetzung und hoher Lösemittelbeständigkeit führen sollen.

- 5 Aus der US-5 143 582 ist die Herstellung hitzebeständiger Vliesmaterialien unter Verwendung eines thermische aushärtenden, hitzebeständigen Bindemittels bekannt. Das Bindemittel ist frei von Formaldehyd und wird erhalten durch Mischen eines Carbonsäuregruppen, Carbonsäureanhydridgruppen oder Carbonsäuresalzgruppen
10 aufweisenden Polymers und eines Vernetzers. Der Vernetzer ist ein β -Hydroxyalkylamid oder ein Polymer oder Copolymer davon. Das mit dem β -Hydroxyalkylamid vernetzbare Polymer ist beispielsweise aufgebaut aus ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, Salzen ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren oder ungesättigten Anhydri-
15 den. Selbsthärtende Polymere werden erhalten durch Copolymerisation der β -Hydroxyalkylamide mit Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren.

Die DE-A-197 29 161 beschreibt thermisch härtbare wässrige Polymerdispersionen (Polymerisat 1), hergestellt in Gegenwart eines carboxylgruppenhaltigen Polymerisats (Polymerisat 2) und eines oberflächenaktiven Amins. Zusätzlich können die Dispersionen optional noch ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen enthalten. Die Herstellung einer Polymerdispersion auf Basis eines Polymerisates 1 durch Polymerisation in Gegenwart eines Polymerisates 2, welches ein Umsetzungsprodukt aus einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäureanhydrid und mindestens einem alkoxylierten Alkylamin eingebaut enthält, wird in diesem Dokument nicht beschrieben. Bei der Verwendung der Zusammensetzungen gemäß
30 der DE-A-197 29 161 als thermisch härtbares Bindemittel für faserige und körnige Substrate ist deren niedrige Viskosität bei hohem Feststoffgehalt vorteilhaft. Es werden Formteile mit guter mechanischer Festigkeit erhalten, deren Formbeständigkeit im Feuchtklima jedoch noch verbesserungswürdig ist. Darüber hinaus
35 ist die kolloidale Stabilität dieser Polymerdispersionen sehr gering, bei Verdünnung mit Wasser wird häufig bereits eine Agglomeration bzw. Koagulation beobachtet.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 199 00 459.5 beschreibt eine ähnliche Polymerdispersion, wobei die dispergierten Polymerisatteilchen jedoch einen höheren Gehalt an α, β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren besitzen.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 199 00 460.9 beschreibt eine Polymerdispersion, enthaltend
45 i) in einem wässrigen Medium dispergierte Polymerpartikel aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere, ii) einen wasser-

löslichen polymeren Polyelektrolyten, der entlang eines polymeren Gerüsts eine Vielzahl ionischer Gruppen einheitlichen Ladungscharakters oder hierzu ionisierbarer Gruppen trägt, und iii) ein ionisches Tensid, das eine ionische Gruppe mit zu dem polymeren Polyelektrolyten entgegengesetztem Ladungscharakter oder eine hierzu ionisierbare Gruppe trägt. Der Polyelektrolyt ist bevorzugt aus Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und Einheiten N-substituierter Amide derartiger Säuren, aufgebaut, wobei keine alkoxylierten Amide offenbart sind. Die Polymerdispersion kann durch einfaches Verdünnen mit Wasser koaguliert werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, formaldehydfreie Bindemittel für Substrate, wie z. B. Formkörper bereitzustellen. Diese Bindemittel sollen sich vorzugsweise für faserige und körnige Substrate eignen. Insbesondere sollen sie dem Substrat eine hohe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit auch im Feuchtklima verleihen. Bevorzugt soll das Bindemittel eine hohe kolloidale Stabilität und/oder eine geringe Viskosität bei hohem Feststoffgehalt aufweisen. Das Bindemittel soll mit Wasser oder verdünnten Salz- bzw. Tensid-Lösungen möglichst unbegrenzt verdünnbar sein, ohne dass es zu einem Koagulieren der Latex-Partikel kommt.

Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen thermisch härtbaren Polymerdispersion bereitzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist es außerdem, unter Verwendung einer derartig thermisch härtbaren Polymerdispersion hergestellte Substrate bereitzustellen.

Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch eine wässrige Polymerdispersion, enthaltend dispergierte Polymerteilchen mindestens eines Polymerisats A1, das erhältlich ist durch radikalische Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Polymerisats A2, das aufgebaut ist aus

- 40 - 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure,
- 0,5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter den Estern ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und den Halbestern und Die-

stern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit einem mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisenden Amin,

- bis zu 20 Gew.-% mindestens eines weiteren Monomers.

5

Im Zusammenhang mit den Monomerkomponenten des Polymerisats A1 steht Alkyl im Folgenden vorzugsweise für geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₂-Alkylreste, insbesondere C₁-C₁₂- und besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Dodecyl oder n-Stearyl.

Hydroxyalkyl steht vorzugsweise für Hydroxy-C₁-C₆-alkyl, wobei die Alkylreste geradkettig oder verzweigt sein können, und insbesondere für 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2-Methyl-2-hydroxypropyl und 4-Hydroxybutyl.

Cycloalkyl steht vorzugsweise für C₅-C₇-Cyclohexyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl.

20 Das Polymerisat A1 stellt ein radikalisches Emulsionspolymerisat dar. Zu dessen Herstellung können alle durch radikalische Polymerisation polymerisierbaren Monomere eingesetzt werden. Im Allgemeinen ist das Polymerisat aufgebaut aus

- 25 - 80 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere für das Polymerisat, wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Hauptmonomeren sowie
- 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere für das Polymerisat, wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Comonomeren.

30

Das Hauptmonomer ist vorzugsweise ausgewählt unter

- 35 - Estern aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit C₁-C₁₂-, vorzugsweise C₁-C₈-Alkanolen. Derartige Ester sind insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl- und 2-Ethylhexylacrylat und/oder -methacrylat;

40

- vinylaromatischen Verbindungen, bevorzugt Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, Vinyltoluolen und Mischungen davon;

45

- Vinylestern von C₁-C₁₈-Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinyl Laurat und/oder Vinylstearat;
- 5 - Butadien;
- linearen 1-Olefinen, verzweigt-kettigen 1-Olefinen oder cyclischen Olefinen, wie z. B. Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, Cyclopenten, Hexen oder Cyclohexen. Des Weiteren sind
10 auch Metallocen-katalysiert hergestellte Oligoolefine mit endständiger Doppelbindung, wie z. B. Oligopropen oder Oligohexen geeignet;
- Acrylnitril, Methacrylnitril;
- 15 - Vinyl- und Allylalkylethern mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten, wie eine oder mehrere Hydroxylgruppen, eine oder mehrere Amino- oder Diaminogruppen oder eine bzw. mehrere Alkoxy-
- 20 gruppen tragen kann, wie z. B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether und 2-Ethylhexylvinylether, Isobutylvinylether, Vinylcyclohexylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethyl-
- 25 vinylether, Methyldiglykolvinylether sowie die entsprechenden Allylether bzw. deren Mischungen.

Besonders bevorzugte Hauptmonomere sind Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Vinylacetat, Ethen und Butadien.

Das Comonomer ist vorzugsweise ausgewählt unter

- ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Methacrylsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 35 - Acrylamiden und alkylsubstituierten Acrylamiden, wie z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methylmethacrylamid und Mischungen davon;
- 40 - sulfogruppenhaltigen Monomeren, wie z. B. Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, deren entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalzen bzw.
- 45

deren Mischungen sowie Sulfopropylacrylat und/oder Sulfopropylmethacrylat;

- 5 - C₁-C₄-Hydroxyalkylestern von C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder deren mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten Derivate oder Estern von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C₁-C₁₈-Alkoholen
10 mit den erwähnten Säuren, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Ethyldiglykolacrylat, Methylpolyglykolacrylat (11 EO), (Meth)acrylsäureester von mit 3,5,7,10 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetztem C₁₃/C₁₅-Oxo-
15 alkohol bzw. deren Mischungen;
- Vinylphosphonsäuren und deren Salzen, Vinylphosphonsäuredimethylester und anderen phosphorhaltigen Monomeren;
- 20 - Alkylaminoalkyl(meth)acrylaten oder Alkylaminoalkyl(meth)acrylamiden oder deren Quarternisierungserzeugnissen, wie z. B. 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl(meth)acrylat oder 2-(N,N,N-Trimethylammonium)-ethylmethacrylat-chlorid, 3-(N,N-Dimethylamino)-propyl(meth)acrylat, 2-Dimethylamino-
25 ethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid und Mischungen davon;
- Allylestern von C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren;
- 30 - N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol und/oder N-Vinylcaprolactam;
- 35 - Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrolein, Methacrolein;
- 1,3-Diketogruppen enthaltenden Monomeren, wie z. B. Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat oder Diacetonacrylamid, harnstoffgruppenhaltigen Monomeren, wie Ureidoethyl(meth)acrylat, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolatmethylether;
- 40
- Silylgruppen enthaltenden Monomeren, wie z. B. Trimethoxysilylpropylmethacrylat;
- 45

- Glycidylgruppen enthaltenden Monomeren, wie z. B. Glycidylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Comonomere sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Mischungen davon. Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, insbesondere in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtmonomere A1.

- 10 Das Polymerisat A2 enthält 50 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, solcher Strukturelemente eingebaut, die sich von mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure ableiten. Diese Säuren können in dem Polymerisat gewünschtenfalls auch teilweise oder vollständig in Form eines Salzes vorliegen.
- 15 Bevorzugt ist die saure Form.

Vorzugsweise ist das Polymerisat A2 zu mehr als 10 g/l (bei 25 °C) in Wasser löslich.

- 20 Brauchbare ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wurden bereits vorstehend im Zusammenhang mit dem Polymerisat A1 genannt. Bevorzugte Carbonsäuren sind C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren und C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure und/oder
- 25 Itaconsäure. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Mischungen davon. Bei der Herstellung des Polymerisats A2 können selbstverständlich auch anstelle der Säuren oder zusammen mit den Säuren deren Anhydride, wie Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure- oder Methacrylsäureanhydrid eingesetzt werden.

30

- Das Polymerisat A2 enthält ferner 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter den Estern ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und den Halbestern und Diestern ethylenisch
- 35 ungesättigter Dicarbonsäuren mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Amin, in einpolymerisierter Form.

Das Polymer A2 liegt vorzugsweise als Kammpolymer mit kovalent gebundenen Aminseitenketten vor.

40

Als Komponente der Ester geeignete Monocarbonsäuren sind die zuvor genannten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, und Mischungen davon.

45

Als Komponente der Halbester und Diester geeignete Dicarbonsäuren sind die zuvor genannten C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, insbesondere Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure, Itaconsäure, und Mischungen davon.

5

Vorzugsweise ist das Amin mit mindestens einer Hydroxylgruppe ausgewählt unter sekundären und tertiären Aminen, die wenigstens einen C₆- bis C₂₂-Alkyl-, C₆- bis C₂₂-Alkenyl-, Aryl-C₆- bis C₂₂-alkyl- oder Aryl-C₆- bis C₂₂-alkenylrest aufweisen, wobei die

10 Alkenylgruppe 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann.

Vorzugsweise ist das Amin hydroxyalkyliert und/oder alkoxyliert. Alkoxylierte Amine weisen vorzugsweise einen oder zwei Alkylen-

15 oxidreste mit terminalen Hydroxylgruppen auf. Vorzugsweise weisen die Alkylenoxidreste je 1 bis 100, bevorzugt je 1 bis 50, gleiche oder verschiedene Alkylenoxideinheiten, statistisch verteilt oder in Form von Blöcken auf. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylen-

20 Ethylenoxid.

Bevorzugt enthält das Polymerisat A2 eine ungesättigte Verbindung auf Basis einer Aminkomponente eingebaut, die wenigstens ein Amin der allgemeinen Formel

25

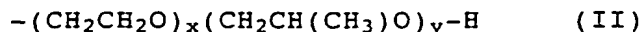


enthält, wobei

R^c für C₆- bis C₂₂-Alkyl, C₆- bis C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkyl oder Aryl-C₆-C₂₂-alkenyl steht, wobei der Alkenylrest 1,2 oder

30 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann,

R^a für Hydroxy-C₁-C₆-alkyl oder einen Rest der Formel II



35

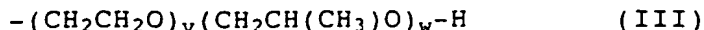
steht, wobei

in der Formel II die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 50, stehen, wobei die

40 Summe aus x und y > 1 ist,

R^b für Wasserstoff, C₁- bis C₂₂-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₆-alkyl, C₆- bis C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkenyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht, wobei der Alkenylrest 1,2 oder 3

45 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann, oder R^b für einen Rest der Formel III



steht, wobei

- in der Formel III die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten
beliebig ist und v und w unabhängig voneinander für eine
ganze Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 50, stehen.

Bevorzugt steht R^c für C₈- bis C₂₀-Alkyl oder C₈- bis C₂₀-Alkenyl, wobei der Alkenylrest 1,2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann. Vorzugsweise steht R^c für den Kohlenwasserstoffrest einer gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäure. Bevorzugte Reste R^c sind z. B. n-Octyl, Ethylhexyl, Undecyl, Lauryl, Tridecyl, Myristyl, Pentadecyl, Palmityl, Margarinyl, Stearyl, Palmitoleinyl, Oleyl und Linolyl.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Aminkomponente um ein alkoxyliertes Fettamin oder ein alkoxyliertes Fettamingemisch. Besonders bevorzugt sind die Ethoxylate. Insbesondere werden Alkoxylate von Aminen auf Basis natürlich vorkommender Fettsäuren eingesetzt, wie z. B. Talgfettamine, die überwiegend gesättigte und ungesättigte C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-Alkylamine enthalten oder Kokosamine, die gesättigte, einfach und zweifach ungesättigte C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₄-Alkylamine enthalten. Zur Alkoxylierung geeignete Amingemische sind z. B. verschiedene Armeen®-Marken der Fa. Akzo oder Noram®-Marken der Fa. Ceca.

Geeignete, kommerziell erhältliche alkoxylierte Amine sind z. B. die Noramox®-Marken der Fa. Ceca, bevorzugt ethoxylierte Oleylamine, wie Noramox® 05 (5 EO-Einheiten), sowie die unter der Marke Lutensol®FA vertriebenen Produkte der Fa. BASF AG.

Die Einpolymerisierung der vorgenannten Ester, Halbester und Diester bewirkt im Allgemeinen eine ausgeprägte Stabilisierung der erfindungsgemäßen Polymerdispersion. Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen behalten ihre kolloidale Stabilität der Latexpartikel bei Verdünnung mit Wasser oder verdünnten Elektrolyten oder Tensidlösungen zuverlässig bei.

Die Veresterung zur Herstellung der zuvor beschriebenen Ester, Halbester und Diester erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Zur Herstellung von Estern ungesättigter Monocarbonsäuren können die freien Säuren oder geeignete Derivate, wie Anhydride, Halogenide, z. B. Chloride, und (C₁- bis C₄)-Alkylester eingesetzt werden. Die Herstellung von Halbestern ungesättigter Dicarbonsäuren erfolgt bevorzugt ausgehend von den entsprechenden Dicarbonsäureanhydriden. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. eines Dialkyltitanats

oder einer Säure, wie Schwefelsäure, Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure. Die Umsetzung erfolgt im Allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 60 bis 200 °C. Nach einer geeigneten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Inertgases, wie Stickstoff. Bei der Reaktion gebildetes Wasser kann durch geeignete Maßnahmen, wie Abdestillieren, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Umsetzung kann gewünschtenfalls in Gegenwart üblicher Polymerisationsinhibitoren erfolgen. Die Veresterungsreaktion kann im Wesentlichen vollständig oder nur bis zu einem Teilumsatz durchgeführt werden. Gewünschtenfalls kann eine der Esterkomponenten, vorzugsweise das hydroxylgruppenhaltige Amin, im Überschuss eingesetzt werden. Der Anteil der Esterbildung kann mittels Infrarotspektroskopie ermittelt werden.

15 Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der ungesättigten Ester, Halbester oder Diester und deren weitere Umsetzung zu den erfindungsgemäß eingesetzten Polymerisaten A2 ohne Zwischenisolierung der Ester und vorzugsweise nacheinander im selben Reaktionsgefäß.

20

Bevorzugt wird zur Herstellung der Polymerisate A2 ein Umsetzungsprodukt aus einem Dicarbonsäureanhydrid, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, und einem der zuvor beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Amine eingesetzt.

25

Neben den Bestandteilen Carbonsäure sowie Ester, Halbester und/oder Diester kann das Polymerisat A2 noch 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, andere Monomere einpolymerisiert enthalten. Brauchbare Monomere sind die im Zusammenhang mit dem Polymerisat A1 genannten Monomere, wobei Vinylaromaten, wie Styrol, Olefine, beispielsweise Ethylen, oder (Meth)acrylsäureester wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon besonders bevorzugt sind.

35

Die Herstellung der Polymerisate A2 erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in Substanz oder in Lösung. Geeignete Lösungsmittel für die Lösungsmittelpolymerisation sind z. B. Wasser, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole und Ketone, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Aceton, Methylethylketon etc., und Mischungen davon. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen, wie sie im Folgenden für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen näher beschrieben werden. Die Polymerisate A2 können gewünschtenfalls separat hergestellt und nach üblichem Verfahren isoliert

und/oder gereinigt werden. Bevorzugt werden die Polymerisate A2 unmittelbar vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen hergestellt und ohne Zwischenisolierung für die Dispersionspolymerisation eingesetzt.

- 5 Die Herstellung der Polymerisate A2 kann vorteilhaft auch durch polymeranaloge Umsetzung erfolgen. Dazu kann ein Polymerisat, das 80 bis 100 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure sowie 0 bis 20 Gew.-% der zuvor ge-
10 nannten anderen Polymere eingebaut enthält, mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Amin umgesetzt werden.

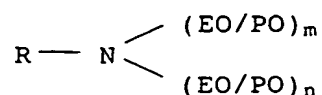
- Geeignete ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren sind die zuvor als Komponente der Polymerisate A1 und A2 genannten.
15 Geeignete Amine, die wenigstens eine Hydroxylgruppe aufweisen, sind ebenfalls die zuvor genannten. Die Säuren können in dem zur polymeranalogen Umsetzung eingesetzten Polymerisat gewünschtenfalls teilweise oder vollständig in Form eines Derivates, bevorzugt eines C₁- bis C₆-Alkylesters, vorliegen.

- 20 Die Herstellung der Polymerisate A2 durch polymeranaloge Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem geeigneten nichtwässrigen Lösungsmittel oder in Substanz. Bei der Umsetzung in Substanz kann die Aminkomponente gegebenenfalls im Überschuss eingesetzt wer-
25 den, um als Lösungsmittel zu dienen. Bevorzugt sind Lösungsmittel, die mit Wasser ein Azeotrop bilden und somit eine einfache Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers ermöglichen. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, wie zuvor beschrieben. Die Reaktionstemperatur
30 liegt bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 200 °C. Bei der Reaktion gebildetes Wasser kann durch geeignete Maßnahmen, wie z. B. Abdestillieren, entfernt werden.

- Das Gewichtsverhältnis von Polymerisat A1 zu Polymerisat A2, auf
35 Feststoffbasis, liegt vorzugsweise im Bereich von 7:1 bis 1:7, insbesondere 3:1 bis 1:3.

- Neben den Polymerisaten A1 und A2 können die erfindungsgemäßen Latices noch 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%, bezo-
40 gen auf das Polymerisat A2, mindestens eines oberflächenaktiven, alkoxylierten, bevorzugt ethoxylierten oder propoxylierten, Alkylamins enthalten. Bevorzugte Alkylamine sind die Alkylamine der Formel $R^cNR^aR^b$, wie zuvor definiert, die auch in dem Polymerisat A2 enthalten sind, wobei Alkylamine der Formel

14



5 in der R ein Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylvinylrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen darstellt und m und n unabhängig voneinander ≥ 1 sind, besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Reste R weisen 8 bis 22 Kohlenstoffatome auf.

10 Die in dem Polymerisat A2 enthaltenen alkoxylierten Alkylamine und die zusätzlichen Alkylamin-Vernetzer können gleiche oder verschiedene Verbindungen sein.

Gewünschtenfalls kann die erfindungsgemäße Polymerdispersion noch
15 weitere Vernetzer enthalten, beispielsweise einen Amin- oder Amid-Vernetzer mit mindestens zwei Hydroxylgruppen. Geeignete Vernetzer sind insbesondere die in der DE 197 29 161 offenbarten Alkanolamine, die hiermit durch Bezugnahme zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gemacht werden.

20

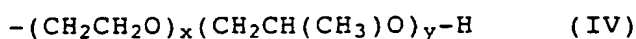
Als Vernetzer eignen sich weiter vorzugsweise β -Hydroxyalkylamine der Formel



25

wobei R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - bis C_{10} -Hydroxyalkylgruppe oder einen Rest der Formel IV

30



steht, wobei

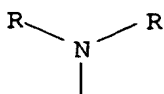
in der Formel IV die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl
35 von 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus x und y > 1 ist und R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine C_1 - bis C_{10} -Hydroxyalkylgruppe stehen.

Besonders bevorzugt stehen R^2 und R^3 unabhängig voneinander für
40 eine C_2 - bis C_5 -Hydroxyalkylgruppe und R^1 für ein H-Atom, eine C_1 - bis C_5 -Alkylgruppe oder eine C_2 - bis C_5 -Hydroxyalkylgruppe.

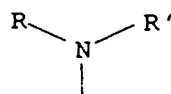
Besonders bevorzugt sind Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Methyldiethanolamin, Butyldiethanolamin und Methyldiisopropanolamin, insbesondere Triethanolamin.
45

15

Weitere bevorzugte β -Hydroxyalkylamine sind die in der DE 196 21 573 als Komponente A offenbarten Amine, die hiermit durch Bezugnahme zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gemacht werden. Dazu zählen vorzugsweise lineare oder verzweigte aliphatische Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei funktionelle Aminogruppen vom Typ (a) oder (b) aufweisen

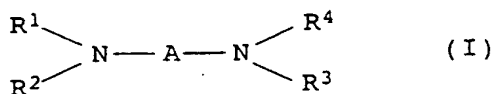


(a)



(b)

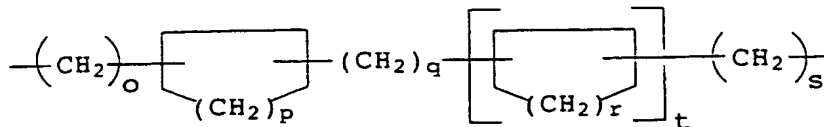
worin R für Hydroxyalkyl steht und R' für Alkyl steht, ist, bevorzugt eine Verbindung der Formel I



worin

A für C_2 - C_{18} -Alkylen steht, das gegebenenfalls substituiert ist durch ein oder mehrere Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Hydroxyalkyl, Cycloalkyl, OH und NR^6R^7 , wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl oder Alkyl stehen, und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder NR^5 -Gruppen, wobei R^5 für H, Hydroxyalkyl, $(\text{CH}_2)_n\text{NR}^6\text{R}^7$, wobei n für 2 bis 5 steht und R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder Alkyl, das seinerseits durch ein oder mehrere NR^5 -Gruppen, wobei R^5 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, unterbrochen und/oder durch ein oder mehrere NR^6R^7 -Gruppen substituiert sein kann, wobei R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht;

oder A für einen Rest der Formel steht:



worin

o, q und s unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 stehen, p und r unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und

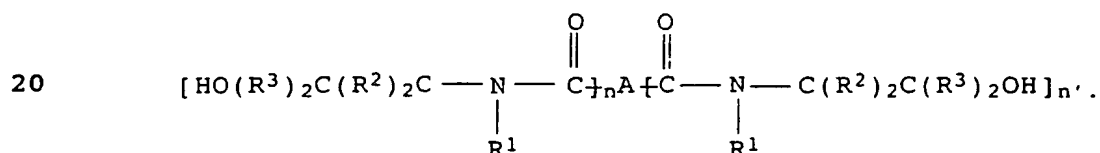
t für 0,1 oder 2 steht,

wobei die cycloaliphatischen Reste auch durch 1, 2 oder 3 Alkylreste substituiert sein können und

5 R^1 , R^2 und R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl, Alkyl oder Cycloalkyl stehen.

Bevorzugte höherfunktionelle β -Hydroxyalkylamine sind insbesondere mindestens zweifach ethoxylierte Amine mit einem Mol-Gewicht von
10 unter 1 000 g/mol, wie z. B. Diethanolamin, Triethanolamin und ethoxyliertes Diethylentriamin, bevorzugt stöchiometrisch ethoxyliertes Diethylentriamin, d. h. Diethylentriamin, worin alle NH-Wasserstoffatome im Mittel einfach ethoxyliert sind.

15 Gut geeignete zusätzliche Vernetzer sind auch β -Hydroxyalkylamide, bevorzugt die in der US-5 143 582 genannten β -Hydroxyalkylamide der Formel



Besonders bevorzugt sind die β -Hydroxyalkylamide der vorstehenden
25 Formel, in der R^1 Wasserstoff, eine kurzkettige Alkylgruppe oder $\text{HO}(\text{R}^3)_2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}-$, n und n' jeweils 1, $-A-$ eine $-(\text{CH}_2)_m$ -Gruppe, m 0 bis 8, bevorzugt 2 bis 8, R^2 jeweils Wasserstoff, und eine der R^3 -Gruppen jeweils Wasserstoff und die andere Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl sind. Besonders bevorzugt ist Bis[N,N-di(2-hydroxy-
30 ethyl)]adipinsäureamid.

Die Zugabe des Vernetzers bewirkt im Allgemeinen eine bessere Härtung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei gegebener Härtungstemperatur bzw. eine Aushärtung bei niedriger Temperatur
35 bei vorgegebener Härtungszeit. Der Gewichtsanteil des Vernetzers relativ zur Summe aus Polymerisat A1 und A2 beträgt 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%.

Weiterhin kann den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen ein
40 Reaktionsbeschleuniger zugesetzt werden. Bevorzugt sind dabei phosphorhaltige Verbindungen, insbesondere hypophosphorige Säure sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze oder Alkali-Tetrafluoroborate. Auch Salze von Mn(II), Ca(II), Zn(II), Al(III), Sb(III) oder Ti(IV) oder starke Säuren, wie para-Toluolsulfonsäure, Tri-
45 chloressigsäure und Chlorsulfonsäure, können als Reaktionsbeschleuniger zugesetzt werden. Der Gewichtsanteil des Reaktionsbe-

schleuniger relativ zur Summe aus Polymerisat A1 und A2 beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen sind

- 70 bis 50 Gew.-% Polymerisat A1,
- 30 bis 50 Gew.-% Polymerisat A2 und gegebenenfalls
- 0 bis 10 Gew.-% oberflächenaktives alkoxyliertes Alkylamin,
- 10 0 bis 20 Gew.-% hydroxylgruppenhaltiger Vernetzer,
- 0 bis 5 Gew.-% Reaktionsbeschleuniger.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion, wie zuvor beschrieben, wobei man wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer durch radikalische Emulsionspolymerisation zu einem Polymerisat A1 umsetzt und wobei die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Polymerisats A2 erfolgt.

- 20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersion erfolgt vorzugsweise durch wässrige Emulsionspolymerisation, wobei eine batch-, eine semi-kontinuierliche oder eine kontinuierliche Fahrweise möglich ist. Es erwies sich als vorteilhaft, das Polymerisat A2 zusammen mit den Monomeren des Polymerisats A1 in Form eines Emulsionszulaufes in das Reaktionsgefäß zuzudosieren. Gewünschtenfalls können die das Polymerisat A1 bildenden Monomere und das Polymerisat A2 teilweise oder vollständig über zwei oder mehrere getrennte Zuläufe dem Reaktionsgefäß zugeführt werden. Die Monomeren können sowohl in voremulgierter als auch in nicht-voremulgierter Form dem Reaktionsgefäß zugeführt werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird wenigstens ein Teil des Polymerisats A2 zusammen mit wenigstens einer Monomerkomponente von A1 dem Reaktionsgefäß zugeführt. Vorteilhafterweise werden dabei im Allgemeinen erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersionen erhalten, die eine geringere Viskosität aufweisen, als herkömmliche Dispersionen. Das Polymerisat A2 kann teilweise oder vollständig als Reaktorvorlage verwendet werden. Die Verwendung einer definierten Menge eines Saat-Latex als Reaktorvorlage ist für die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen vorteilhaft zur gezielten Einstellung einer Teilchengrößenverteilung. Dabei können 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat A1, eines geeigneten Saat-Latex Verwendung finden.

Die Herstellung der Polymerdispersion erfolgt in der Regel in Wasser als Dispergiermedium. Es können jedoch auch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole und Ketone, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Buta-

nol, Aceton oder Methylethylketon, bis zu einem Anteil von etwa 30 Vol.-% enthalten sein.

Das Polymerisat A1 wird also durch wässrige Emulsionspolymerisation in Gegenwart des Polymerisats A2 und, sofern enthalten, bevorzugt in Gegenwart eines oberflächenaktiven Amins, wie zuvor beschrieben, hergestellt.

Vorzugsweise werden den erfindungsgemäßen Dispersionen keine zusätzlichen Emulgatoren zugesetzt.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen (Initiatoren) durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohecanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme wie z. B. H_2O_2 /Ascorbinsäure oder t-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat, können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, Hydroxylammoniumsalze wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfit

oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler werden im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

- 5 Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Vernetzern zu arbeiten. Solche Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alko-
- 10 holen, wie z. B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Hexandiol-diacrylat, Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandioldi-
- 15 acrylat und 3-Methylpentandioldimethacrylat. Auch die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als 2 OH-Gruppen können als Vernetzer eingesetzt werden, z. B. Trimethylolpropan-triacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von
- 20 Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 9.000.

- Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid
- 25 oder Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten statistisch verteilt enthalten. Auch die Oligomeren des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids sind für die Herstellung der Vernetzer geeignet, z. B. Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimeth-
- 30 acrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat und/oder Tetraethylenglykoldimethacrylat.

- Als Vernetzer eignen sich weiterhin Vinylacrylat, Vinylmeth-
- 35 acrylat, Vinylitaconat, Adipinsäuredivinylester, Butandiol-divinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Pentaerithrittriallylether, Triallylsaccharose, Pentaallylsaccharose, Pentaallylsucrose, Methylenbis(meth)acrylamid, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, Divinyl-
- 40 benzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan, Tetraallylsilan und Bis- oder Polyacrylsiloxane (z. B. Tegomere® der Th. Goldschmidt AG). Die Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 10 ppm bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt.

Zusätzlich zu den genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Zusätze je nach Anwendungszweck enthalten.

- 5 Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegebenenfalls zusätzlich enthaltenen Komponenten werden nach dem Ende der Emulsionspolymerisation zugegeben.

Weiter können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche
10 Zusätze je nach Anwendungszweck enthalten. Beispielsweise können sie Bakterizide oder Fungizide enthalten. Darüber hinaus können sie Hydrophobierungsmittel zur Erhöhung der Wasserfestigkeit der behandelten Substrate enthalten. Geeignete Hydrophobierungsmittel sind übliche wässrige Paraffindispersionen oder Silicone. Weiter
15 können die Zusammensetzungen Netzmittel, Verdickungsmittel, Plastifizierungsmittel, Retentionsmittel, Pigmente und Füllstoffe enthalten.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche
20 che Brandschutzmittel, wie z. B. Aluminiumsilikate, Aluminiumhydroxide, Borate und/oder Phosphate enthalten.

Häufig enthalten die Zusammensetzungen auch Kupplungsreagenzien, wie Alkoxysilane, beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan,
25 lösliche oder emulgierbare Öle als Gleitmittel und Staubbinde-
mittel sowie Benetzungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in Abmischung mit anderen Bindemitteln, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Phenol-Formaldehyd-Harzen, sowie mit Epoxidharzen eingesetzt werden.
30

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind formaldehydfrei. Formaldehydfrei bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine wesentlichen Mengen an Formaldehyd enthalten und
35 auch bei Trocknung und/oder Härtung keine wesentlichen Mengen an Formaldehyd freigesetzt werden. Im Allgemeinen enthalten die Zusammensetzungen < 100 ppm Formaldehyd. Sie ermöglichen die Herstellung von Formkörpern mit kurzer Härtungszeit und verleihen
40 den Formkörpern ausgezeichnete mechanische Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren, formaldehydfreien Zusammensetzungen sind vor der Anwendung im Wesentlichen unvernetzt und daher thermoplastisch. Wenn erforderlich, kann jedoch
45 ein geringer Grad an Vorvernetzung des Polymerisats Al einge-

stellt werden, z. B. durch Verwendung von Monomeren mit zwei oder mehr polymerisierbaren Gruppen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen bestehend im Wesentlichen aus 5 feinteiligen Emulsionspolymerisatteilchen von A1 und einer wässrigen Phase, enthaltend das Polymerisat A2 sowie gegebenenfalls separat zugesetztes oder bei der Veresterung nicht umgesetztes Amin, sowie gegebenenfalls weitere wasserlösliche Additive, z. B. Vernetzer.

10

Dabei kann es in der wässrigen Phase zur Ausbildung von Überstrukturen kommen, wie z. B. von durch lamellare oder kugelförmige Aggregate gebildeten lyotropen Phasen.

- 15 Die Monomerzusammensetzung wird im Allgemeinen so gewählt, dass für das Polymerisat A1 eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise z. B. mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann 20 auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise berechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1,3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomers n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymers des Monomeren n ist. T_g -Werte 25 für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 3rd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1989) aufgeführt. Für die Weiterverarbeitung zu Faserdämmplatten werden bevorzugt Polymerisate A1 mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 60 bis $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt. Für die Weiterverarbeitung zu Korkprodukten liegt die 30 Glasübergangstemperatur vorzugsweise in einem Bereich von -50 bis $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen stellen feinteilige, stabile Latices dar. Die gewichtsmittlere Teilchengröße der Latexpartikel beträgt etwa 10 bis $1\,500\text{ nm}$, bevorzugt 20 bis 35 $1\,000\text{ nm}$, besonders bevorzugt 30 bis 500 nm , gemessen mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge (AUZ).

- Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen können mit Wasser oder 40 verdünnten Salz- bzw. Tensid-Lösungen unbegrenzt verdünnt werden, ohne dass es zu einem Koagulieren der Latex-Partikel kommt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben einen Gehalt an nicht flüchtigen Anteilen (Feststoffgehalt) im Bereich von etwa 20 bis 75 Gew.-% , bevorzugt 25 bis 65 Gew.-% . Die Viskosität (bei einem 45 Feststoffgehalt von 40 Gew.-%) liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 10 bis $4\,000\text{ mPas}$, gemessen mit einem Rotations-

viskosimeter gemäß DIN 53019 bei 23 °C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen als Bindemittel für faserige und körnige Substrate, wie z. B. Holzschnitzel, Holzfasern, Textilfasern, Glasfasern, Mineralfasern oder Naturfasern wie Jute, Flachs, Hanf oder Sisal, aber auch Korkschnitzel oder Sand, werden nach Härtung Formteile mit einer hohen mechanischen Festigkeit erhalten, die auch im Feuchtklima ihre Dimensionsstabilität behalten. Bevorzugt ist die thermische Härtung. Die Härtungstemperaturen betragen im Allgemeinen 80 bis 250 °C, vorzugsweise 100 bis 200 °C.

Beim Erhitzen verdampft das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser und es kommt zur Härtung der Zusammensetzung. Diese Prozesse können nacheinander oder gleichzeitig ablaufen. Unter Härtung wird in diesem Zusammenhang die chemische Veränderung der Zusammensetzung verstanden, z. B. die Vernetzung durch Knüpfung von kovalenten Bindungen zwischen den verschiedenen Bestandteilen der Zusammensetzungen, Bildungen von ionischen Wechselwirkungen und Clustern, Bildung von Wasserstoffbrücken. Weiterhin können bei der Härtung auch physikalische Veränderungen im Bindemittel ablaufen, wie z. B. Phasenumwandlungen oder Phaseninversionen. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, dass ihre Härtung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann. Die Dauer und die Temperatur der Erwärmung beeinflussen den Aushärtungsgrad.

Die Aushärtung kann auch in zwei oder mehr Stufen erfolgen. So kann z. B. in einem ersten Schritt die Härtungstemperatur und -zeit so gewählt werden, dass nur ein geringer Härungsgrad erreicht wird und weitgehend vollständige Aushärtung in einem zweiten Schritt erfolgt. Dieser zweite Schritt kann räumlich und zeitlich getrennt vom ersten Schritt erfolgen. Dadurch wird beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von mit Bindemittel imprägnierten Halbzeugen möglich, die an anderer Stelle verformt und ausgehärtet werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein gebundenes Substrat, erhältlich durch Behandeln eines Substrats mit einer wässrigen Polymerdispersion wie zuvor beschrieben und anschließende Härtung. Bevorzugt liegt das Substrat in Form eines Formkörpers vor.

23

Die Formkörper haben bevorzugt eine Dichte von 0,2 bis 1,4 g/cm³ bei 23 °C.

Als Formkörper kommen insbesondere Platten und konturierte Form-
5 teile in Betracht. Ihre Dicke beträgt im Allgemeinen mindestens 1 mm, vorzugsweise mindestens 2 mm, ihre Oberfläche beträgt typischerweise 200 bis 200 000 cm². In Betracht kommen insbesondere Holzfaser- und Spanplatten, Korkplatten, -blöcke und -formen, Dämmstoffplatten und -rollen, z. B. aus Mineral- und Glasfasern,
10 Automobilinnenteile, z. B. Türinnenverkleidungen, Armaturent Träger, Hutablagen, etc.

Die Gewichtsmenge des verwendeten Bindemittels beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% (Bindemittel fest), bezogen auf das Substrat (Fasern, Schnitzel oder
15 Späne).

Die Fasern, Schnitzel oder Späne können direkt mit dem Bindemittel beschichtet werden oder mit dem wässrigen Bindemittel ver-
20 mischt werden. Die Viskosität des wässrigen Bindemittels wird vorzugsweise auf 10 bis 4 000 mPas, bevorzugt auf 30 bis 2 000 mPas (DIN 53019, Rotationsviskosimeter bei 250 sec⁻¹) eingestellt.

25 Die Mischung aus Fasern, Schnitzeln und Spänen und dem Bindemittel kann z. B. bei Temperaturen von 10 bis 150 °C vorgetrocknet werden und anschließend zu den Formkörpern, z. B. bei Temperaturen von 80 bis 250 °C, vorzugsweise 100 bis 200 °C, und Drücken von im Allgemeinen 2 bis 1 000 bar, vorzugsweise 10 bis 750 bar,
30 besonders bevorzugt 200 bis 500 bar zu den Formkörpern verpresst werden.

Die Bindemittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Holzwerkstoffen wie Holzspanplatten und Holzfaserplatten (vgl.
35 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1976, Band 12, S. 709-727), die durch Verleimung von zerteiltem Holz, wie z. B. Holzspänen und Holzfasern, hergestellt werden können. Die Wasserfestigkeit von Holzwerkstoffen kann erhöht werden, indem man dem Bindemittel eine handelsübliche wässrige Paraffin-
40 dispersion oder andere Hydrophobierungsmittel zusetzt, bzw. diese Hydrophobierungsmittel vorab oder nachträglich den Fasern, Schnitzeln oder Spänen zusetzt.

Die Herstellung von Spanplatten ist allgemein bekannt und wird
45 beispielsweise in H.J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2. Auflage, Verlag Leinfelden 1982, beschrieben.

Es werden bevorzugt Späne eingesetzt, deren mittlere Spangröße zwischen 0,1 und 4 mm, insbesondere 0,2 und 2 mm liegt, und die weniger als 6 Gew.-% Wasser enthalten. Es können jedoch auch deutlich grobteiligere Späne und solche mit höherem Feuchtigkeitsgehalt eingesetzt werden. Das Bindemittel wird möglichst gleichmäßig auf die Holzspäne aufgetragen, wobei das Gewichtsverhältnis Bindemittel fest:Holzspäne vorzugsweise 0,02:1 bis 0,3:1 beträgt. Eine gleichmäßige Verteilung lässt sich beispielsweise erreichen, indem man das Bindemittel in feinverteilter Form auf die Späne aufsprüht.

Die beleimten Holzspäne werden anschließend zu einer Schicht mit möglichst gleichmäßiger Oberfläche ausgestreut, wobei sich die Dicke der Schicht nach der gewünschten Dicke der fertigen Spanplatte richtet. Die Streuschicht wird bei einer Temperatur von z.B. 100 bis 250 °C, bevorzugt von 120 bis 225 °C durch Anwendung von Drücken von üblicherweise 10 bis 750 bar zu einer Platte verpresst. Die benötigten Presszeiten können in einem weiten Bereich variieren und liegen im Allgemeinen zwischen 15 Sekunden bis 30 Minuten.

Die zur Herstellung von mitteldichten Holzfaserplatten (MDF) aus den Bindemitteln benötigten Holzfasern geeigneter Qualität können aus rindenfreien Holzschnitzeln durch Zermahlung in Spezialmühlen oder sogenannten Refinern bei Temperaturen von ca. 180 °C hergestellt werden.

Zur Beleimung werden die Holzfasern im Allgemeinen mit einem Luftstrom aufgewirbelt und das Bindemittel in den so erzeugten Fasernstrom eingedüst ("Blow-Line" Verfahren). Das Verhältnis Holzfasern zu Bindemittel, bezogen auf den Trockengehalt bzw. Feststoffgehalt beträgt üblicherweise 40:1 bis 2:1, bevorzugt 20:1 bis 4:1. Die beleimten Fasern werden in dem Fasernstrom bei Temperaturen von z. B. 130 bis 180 °C getrocknet, zu einem Faservlies ausgestreut und bei Drücken von 10 bis 50 bar zu Platten oder Formkörpern verpresst.

Die beleimten Holzfasern können auch, wie z. B. in der DE-OS 2 417 243 beschrieben, zu einer transportablen Fasermatte verarbeitet werden. Dieses Halbzeug kann dann in einem zweiten, zeitlich und räumlich getrennten Schritt zu Platten oder Formteilen, wie z. B. Türinnenverkleidungen von Kraftfahrzeugen weiterverarbeitet werden.

Auch andere Naturfaserstoffe, wie Sisal, Jute, Hanf, Flachs, Kokosfasern, Bananenfaser und andere Naturfasern können mit den Bindemitteln zu Platten und Formteile verarbeitet werden. Die Na-

25

turfaserstoffe können auch in Mischungen mit Kunststofffasern, z. B. Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyamide oder Polyacrylnitril verwendet werden. Diese Kunststofffasern können dabei auch als Cobindemittel neben dem erfindungsgemäßen Bindemittel 5 fungieren. Der Anteil der Kunststofffasern beträgt dabei bevorzugt weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf alle Späne, Schnitzel oder Fasern. Die Verarbeitung der Fasern kann nach dem bei den Holzfaserplatten praktizierten Verfahren erfol- 10 gen. Es können aber auch vorgeformte Naturfasermatten mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägniert werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Benetzungshilfsmittels. Die imprägnierten Matten werden dann im bindemittelfeuchten oder vorgetrockneten Zustand z. B. bei Temperaturen zwischen 100 und 250 °C und Drücken 15 zwischen 10 und 100 bar zu Platten oder Formteilen verpreßt.

Bevorzugt haben die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägnierten Substrate beim Verpressen einen Restfeuchtegehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das zu bindende Substrat.

20

Die erfindungsgemäß erhaltenen Formkörper haben eine geringe Wasseraufnahme, eine niedrige Dickenquellung nach Wasserlagerung, eine gute Festigkeit und sind formaldehydfrei.

25 Außerdem kann man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bindemittel für Beschichtungs- und Imprägniermassen für Platten aus organischen und/oder anorganischen Fasern, nicht fasrigen mineralischen Füllstoffen sowie Stärke und/oder wässrigen Polymerisatdispersionen verwenden. Die Beschichtungs- und Imprägnier- 30 massen verleihen den Platten einen hohen Biegemodul. Die Herstellung derartiger Platten ist bekannt.

Derartige Platten werden üblicherweise als Schalldämmplatten eingesetzt. Die Dicke der Platten liegt üblicherweise im Bereich von 35 etwa 5 bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 mm. Die Kantenlänge der quadratischen oder rechteckigen Platten liegt üblicherweise im Bereich von 200 bis 2.000 mm.

Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der 40 Beschichtungs- und Imprägnierungstechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Beispiele hierfür sind feinteilige inerte Füllstoffe, wie Aluminiumsilikate, Quarz, gefällte oder pyrogene Kieselsäure, Leicht- und Schwerspat, Talkum, Dolomit oder Calciumcarbonat; farbgebende Pigmente, wie Titanweiß, Zinkweiß, Eisenoxidschwarz 45 etc., Schauminhibitoren, wie modifizierte Dimethylpolysiloxane, und Haftvermittler sowie Konservierungsmittel.

26

Die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind in der Beschichtungsmasse im Allgemeinen in einer Menge von 1 bis 65 Gew.-% enthalten. Der Anteil der inerten Füllstoffe liegt im Allgemeinen bei 0 bis 85 Gew.-%, der Wasseranteil beträgt mindestens 10 Gew.-%.

Die Anwendung der Zusammensetzungen erfolgt in üblicher Weise durch Auftragen auf ein Substrat, beispielsweise durch Sprühen, Rollen, Gießen oder Imprägnieren. Die aufgetragenen Mengen, bezogen auf den Trockengehalt der Zusammensetzung, betragen im Allgemeinen 2 bis 100 g/m².

Die einzusetzenden Mengen an Zusatzstoffen sind dem Fachmann bekannt und richten sich im Einzelfall nach den gewünschten Eigenschaften und dem Anwendungszweck.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch als Bindemittel für Dämmstoffe aus anorganischen Fasern, wie Mineralfasern und Glasfasern brauchbar. Solche Dämmstoffe werden technisch durch Verspinnen von Schmelzen der entsprechenden mineralischen Rohstoffe hergestellt, siehe US-A-2,550,465, US-A-2,604,427, US-A-2,830,648, EP-A-354 913 und EP-A-567 480. Die Zusammensetzung wird dann auf die frisch hergestellten, noch heißen anorganischen Fasern aufgesprüht. Das Wasser verdampft dann weitgehend und die Zusammensetzung bleibt im Wesentlichen unausgehärtet als Viskosemasse auf den Fasern haften. Eine auf diese Weise hergestellte endlose, bindemittelhaltige Fasermatte wird von geeigneten Förderbändern durch einen Härtingsofen weitertransportiert. Dort härtet die Matte bei Temperaturen im Bereich von ca. 100 bis 200 °C zu einer steifen Matrix aus. Nach dem Härten werden die Dämmstoffmatten in geeigneter Weise konfektioniert.

Der überwiegende Anteil der in den Dämmstoffen verwendeten Mineral- oder Glasfasern hat einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 20 µm und eine Länge im Bereich von 0,5 bis 10 cm.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich außerdem als Bindemittel für Faservliese.

Als Faservliese seien z. B. Vliese aus Cellulose, Celluloseacetat, Ester und Ether der Cellulose, Baumwolle, Hanf, tierische Fasern, wie Wolle oder Haare und insbesondere Vliese von synthetischen oder anorganischen Fasern, z. B. Aramid-, Kohlenstoff-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Mineral-, PVC- oder Glasfasern genannt.

27

Im Falle der Verwendung als Bindemittel für Faservliese können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen z. B. folgende Zusatzstoffe enthalten: Silikate, Silikone, borhaltige Verbindungen, Gleitmittel, Benetzungsmittel.

5

Bevorzugt sind Glasfaservliese. Die ungebundenen Faservliese (Rohfaservliese), insbesondere aus Glasfasern, werden durch das erfindungsgemäße Bindemittel gebunden, d. h. verfestigt.

- 10 Dazu wird das erfindungsgemäße Bindemittel vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Faser/Bindemittel (fest) von 10:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 6:1 bis 3:1 auf das Rohfaservlies z. B. durch Beschichten, Imprägnieren, Tränken aufgebracht.

- 15 Das Bindemittel wird dabei vorzugsweise in Form einer verdünnten wässrigen Zubereitung mit 95 bis 40 Gew.-% Wasser verwendet.

Nach dem Aufbringen des Bindemittels auf das Rohfaservlies erfolgt im allgemeinen eine Trocknung vorzugsweise bei 100 bis 400,

- 20 insbesondere 130 bis 280 °C, ganz besonders bevorzugt 130 bis 230 °C über einen Zeitraum von vorzugsweise 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere von 10 Sekunden bis 3 Minuten.

Das erhaltene, gebundene Faservlies weist eine hohe Festigkeit im
25 trockenen und nassen Zustand auf. Die erfindungsgemäßen Bindemittel erlauben insbesondere kurze Trocknungszeiten und auch niedrige Trocknungstemperaturen.

- Die gebundenen Faservliese, insbesondere Glasfaservliese eignen
30 sich zur Verwendung als bzw. in Dachbahnen, als Trägermaterialien für Tapeten oder als Inliner bzw. Trägermaterial für Fußbodenbeläge z. B. aus PVC.

- Bei der Verwendung als Dachbahnen werden die gebundenen Faser-
35 vliese im Allgemeinen mit Bitumen beschichtet.

Aus den erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen lassen sich weiterhin geschäumte Platten oder Formkörper herstellen. Dazu wird zunächst das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser bei

- 40 Temperaturen von < 100 °C bis zu einem Gehalt von < 20 Gew.-% entfernt. Die so erhaltene viskose Zusammensetzung wird dann bei Temperaturen > 100 °C, vorzugsweise bei 120 bis 300 °C, verschäumt. Als Treibmittel kann z. B. das in der Mischung noch enthaltene Restwasser und/oder die bei der Härtingsreaktion entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte dienen. Es können jedoch
45 auch handelsübliche Treibmittel zugesetzt werden. Die entstehen-

den vernetzten Polymerschäume können beispielsweise zur Wärmedämmung und zur Schallisolierung eingesetzt werden.

Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich durch
5 Imprägnierung von Papier und anschließende schonende Trocknung
nach den bekannten Verfahren sogenannte Lamine, z. B. für deko-
rative Anwendungen, herstellen. Diese werden in einem zweiten
Schritt auf das zu beschichtende Substrat unter Einwirkung von
Hitze und Druck auflaminiert, wobei die Bedingungen so gewählt
10 werden, dass es zur Aushärtung des Bindemittels kommt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin zur Her-
stellung von Schleifpapier und Schleifkörpern nach den üblicher-
weise mit Phenolharz als Bindemittel durchgeführten Herstellver-
15 fahren verwendet werden. Bei der Herstellung von Schleifpapieren
wird auf ein geeignetes Trägerpapier zunächst eine Schicht der
erfindungsgemäßen Bindemittel als Grundbinder aufgetragen (zweck-
mäßigerweise 10 g/m²). In den feuchten Grundbinder wird die ge-
wünschte Menge an Schleifkorn, z. B. Siliciumcarbid, Korund,
20 etc., eingestreut. Nach einer Zwischentrocknung wird eine Deck-
binderschicht aufgetragen (z. B. 5 g/m²). Das auf diese Weise be-
schichtete Papier wird anschließend zur Aushärtung noch 5 Min.
lang bei 170 °C getempert.

25 Über die Zusammensetzung des Polymerisates A1 kann die Härte und
Flexibilität der Zusammensetzung auf das gewünschte Niveau einge-
stellt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind weiterhin geeignet
30 als formaldehydfreie Sandbindemittel zur Herstellung von Gussfor-
men und Gusskernen für den Metallguss nach den üblichen thermi-
schen Härungsverfahren (E. Flemming, W. Tilch, Formstoffe und
Formverfahren, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart,
1993).

35 Weiterhin eignen sie sich als Bindemittel für Kokillendämmplat-
ten.

Die nachfolgenden, nicht einschränkenden Beispiele erläutern die
40 Erfindung.

Die nichtflüchtigen Anteile wurden in einem Umluft-Trockenschrank
aus dem Gewichtsverlust einer 1 g Probe bestimmt, die zwei Stun-
den lang bei 120 °C getrocknet wurde.

29

Die Viskosität der Zusammensetzungen wurde in einem Rheomat der Fa. Physica gemäß DIN 53019 bei einer Schergeschwindigkeit von 250 sec^{-1} und einer Temperatur von 23°C bestimmt.

- 5 Der K-Wert der Polymere A2 wurde nach Fikentscher (DIN 53276) bestimmt.

- 10 Der pH-Wert wurde mit einem handylab 1 pH-Meter der Fa. Schott bestimmt.

- Die Verdünnbarkeit wurde durch sukzessive Verdünnung einer Dispersionsprobe mit vollentsalztem Wasser untersucht, wobei eine
15 sichtbare Agglomerat-Bildung zu einer negativen Beurteilung führte.

- Die Bestimmung der Teilchengröße der erfindungsgemäßen Polymeri-
20 sate erfolgte nach der Methode der quasi-elastischen Lichtstreuung. Dazu wurden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit einer 2 %igen Natriumlaurylsulfat-Lösung auf einen Feststoffgehalt von 0,01 Gew.-% verdünnt und mittels eines Autosizers 2C der Fa. Malvern vermessen.

25

Beispiel 1a (Herstellung des carboxylgruppenhaltigen Polymerisats A2)

- 30 In einem Druckreaktor mit Ankerrührer werden 0,55 kg vollentsalztes Wasser, 0,36 kg Maleinsäureanhydrid sowie 0,91 kg einer 40 gew.-%igen wässrigen Lösung eines ethoxylierten Oleylamins (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12, Lutensol®FA der Fa. BASF AG) vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wird auf 125°C erwärmt.
- 35 Nach Erreichen dieser Temperatur wird innerhalb von 4 h Zulauf 1, bestehend aus 0,75 kg vollentsalztem Wasser und 1,00 kg Acrylsäure sowie innerhalb von 5 h Zulauf 2, bestehend aus 0,22 kg vollentsalztem Wasser und 0,12 kg H_2O_2 (30 gew.-%ig) gleichmäßig zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 werden weitere 0,11 kg vollent-
- 40 salztes Wasser zugegeben. Nach Ende der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene wässrige Polymerisat-Lösung hat einen Feststoffgehalt von 43,0 %, einen pH-Wert von 1,7 und eine Viskosität von 450 mPas. Der K-Wert beträgt 13,3.

45

30

Beispiel 1b (Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion)

- 5 In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 UpM) werden 807 g Wasser, 1 279 g einer wässrigen Lösung des Säurepolymerisats A2 (43,0 gew.-%ig) aus Beispiel 1a, 5 Gew.-% des Zulaufs 1 und 10 Gew.-% des Zulaufs 2 vorgelegt und auf 90 °C erhitzt. Nach 2 min werden bei dieser Temperatur der Rest von Zulauf 1 inner-
- 10 halb von 3 h und die Restmenge von Zulauf 2 innerhalb von 3,5 h räumlich getrennt zudosiert. Anschließend wird noch 30 min bei dieser Temperatur nachpolymerisiert und das Reaktionsgemisch abgekühlt. Die so hergestellte Polymerdispersion enthält 38,9 Gew.-% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 2,0.
- 15 Die Viskosität der erhaltenen Polymerdispersion beträgt 215 mPas (bei 250 s⁻¹).

Zulauf 1:

- 20 325 g Styrol
293 g Methylmethacrylat
33 g Methacrylsäure

25 Zulauf 2:

150 g vollentsalztes Wasser
6,5 g Natriumperoxodisulfat

- 30 Beispiel 2 (Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion)

- 35 Die Darstellung erfolgte analog zu Beispiel 1b unter Verwendung der unten aufgeführten Einsatzstoffe. Die so hergestellte Polymerdispersion enthält 44,5 Gew.-% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 1,9. Die Viskosität der erhaltenen Polymerdispersion beträgt 767 mPas.

40

Vorlage:

- 478 g vollentsalztes Wasser
1 279 g eines Säurepolymerisats A2 (43 gew.-%ig), gemäß Bei-
- 45 spiel 1a

Zulauf 1:

- 325 g Styrol
- 293 g Methylmethacrylat
- 5 33 g Acetoacetoxyethylmethacrylat

Zulauf 2:

- 10 150 g vollentsalztes Wasser
- 6,5 g Natriumperoxodisulfat

Beispiel 3 (Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion)
15

- In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) werden 372 g Wasser und 10 Gew.-% des Zulaufs 2 vorgelegt und auf 85 °C erhitzt. Nach 2 min werden bei dieser Temperatur der Zulauf 1 innerhalb von 3 h und die Restmenge von Zulauf 2 innerhalb von 3,5 h räumlich getrennt zudosiert. Anschließend wird noch 30 min bei dieser Temperatur nachpolymerisiert und das Reaktionsgemisch abgekühlt. Die so hergestellte Polymerdispersion enthält 50,3 Gew.-% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 2,1.
- 25 Die Viskosität der erhaltenen Polymerdispersion beträgt 982 mPas (250 s⁻¹). Anschließend werden 314 g einer wässrigen Lösung (50 Gew.-%) von 2,2',2"-Nitrilo-triethanol zugegeben. Der pH-Wert der Mischung beträgt 3,0.

30

Zulauf 1:

- 1 308 g des Säurepolymers aus Beispiel 1a (43 gew.-%ig)
- 525 g Styrol
- 35 188 g Methylmethacrylat
- 38 g 2-Hydroxyethylacrylat

Zulauf 2:

- 40 1 003 g vollentsalztes Wasser
- 7,5 g Natriumperoxodisulfat

Beispiel 4 (Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion)
45

32

In einem 1 l-Glasgefäß werden 500 g der in Beispiel 3 hergestellten Dispersion mit 45 g Adipinsäurebis(diethanolamid) (Primid® XL 552, Fa. EMS Chemie) versetzt und innig gerührt. Der pH-Wert der Mischung beträgt 1,8.

5

Beispiel 5 (Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion)

- 10 In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) werden 747 g Wasser, 1 231 g einer wässrigen Lösung des Säurepolymerisats A2 (46,0 gew.-%ig) aus Beispiel 1a, 5 Gew.-% des Zulaufs 1 und 10 Gew.-% des Zulaufs 2 vorgelegt und auf 85 °C erhitzt. Nach 2 min werden bei dieser Temperatur die Restmenge von Zulauf 1 in-
15 nerhalb von 3 h und die Restmenge von Zulauf 2 innerhalb von 3,5 h räumlich getrennt zudosiert. Anschließend wird noch 30 min bei dieser Temperatur nachpolymerisiert und das Reaktionsgemisch abgekühlt. Die so erhaltene Polymerdispersion enthält 40,1 Gew.-% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 1,9. Die Visko-
20 sität der erhaltenen Polymerdispersion beträgt 1 170 mPas (bei 250 s⁻¹). Anschließend werden 140 g einer wässrigen Lösung (50 Gew.-%) von 2,2',2''-Nitrilo-triethanol und 20 g hypophosphoriger Säure zugegeben. Der pH-Wert der Mischung beträgt 2,8, der LD-Wert 42.

25

Zulauf 1:

- 150 g Styrol
30 563 g 2-Ethylhexylacrylat
38 g 2-Hydroxyethylacrylat

Zulauf 2:

- 35 90 g vollentsalztes Wasser
8 g Natriumperoxodisulfat

- Beispiel 6a (Herstellung des carboxylgruppenhaltigen Polymerisats A2)
40

- In einem Druckreaktor mit Ankerrührer werden 0,55 kg vollentsalztes Wasser, 0,27 kg Maleinsäureanhydrid sowie 0,15 kg einer
45 40 gew.-%igen wässrigen Lösung eines ethoxylierten Oleylamins (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12, Lutensol®FA der Fa. BASF AG) vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wird auf 125 °C erwärmt.

Nach Erreichen dieser Temperatur wird innerhalb von 4 h der Zulauf 1, bestehend aus 0,75 kg vollentsalztem Wasser und 1,09 kg Acrylsäure sowie innerhalb von 5 h Zulauf 2, bestehend aus 0,22 kg vollentsalztem Wasser und 0,12 kg H₂O₂ (30 gew.-%ig) 5 gleichmäßig zudosiert. Nach Ende der Zugabe von Zulauf 1 werden weitere 0,11 kg vollentsalztes Wasser zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene wässrige Polymerisat-Lösung hat einen Feststoffgehalt von 44,6 %, einen pH-Wert von 1,2 und eine Viskosität von 342 mPas. Der K- 10 Wert beträgt 16,1.

Beispiel 6b (Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion)

15

In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) werden 208 g Wasser und 10 Gew.-% des Zulaufs 2 vorgelegt und auf 85 °C erhitzt. Nach 2 min werden bei dieser Temperatur der Zulauf 1 innerhalb von 3 h und die Restmenge von Zulauf 2 innerhalb von 20 3,5 h räumlich getrennt zudosiert. Anschließend wird noch 30 min bei dieser Temperatur nachpolymerisiert und das Reaktionsgemisch abgekühlt. Die so hergestellte Polymerdispersion enthält 40,0 Gew.-% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 2,0. Die Viskosität der erhaltenen Polymerdispersion beträgt 48 mPas, 25 die Teilchengröße 297 nm.

Zulauf 1:

30 1 682 g des Säurepolymers A2 aus Beispiel 6a
325 g Methylmethacrylat
150 g n-Butylacrylat
25 g Glycidylmethacrylat

35

Zulauf 2:

50 g vollentsalztes Wasser
5 g Natriumperoxodisulfat

40

Beispiel 7a (Herstellung des carboxylgruppenhaltigen Polymerisats A2)

45 In einem Druckreaktor mit Ankerrührer werden 0,66 kg vollentsalztes Wasser, 0,82 kg Maleinsäureanhydrid sowie 0,45 kg einer 40 gew.-%igen wässrigen Lösung eines ethoxylierten Oleylamins

(mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12, Lutensol®FA der BASF AG) vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wird auf 125 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird innerhalb von 4 h Zulauf 1, bestehend aus 0,90 kg vollentsalztem Wasser und 0,82 kg Acrylsäure sowie innerhalb von 5 h Zulauf 2, bestehend aus 0,26 kg vollentsalztem Wasser und 0,14 kg H₂O₂ (30 gew.-%ig) gleichmäßig zudosiert. Nach Ende der Zugabe von Zulauf 1 werden weitere 0,13 kg vollentsalztes Wasser zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene wässrige Polymerisat-Lösung hat einen Feststoffgehalt von 43,2 %, einen pH-Wert von 1,8 und eine Viskosität von 72 mPas. Der K-Wert beträgt 9,0.

15 Beispiel 7b (Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion)

Die Darstellung erfolgte analog zu Beispiel 3 unter Verwendung der unten aufgeführten Einsatzstoffe. Die so hergestellte Polymerdispersion enthält 52,1 Gew.-% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 2,1. Die Viskosität der erhaltenen Polymerdispersion beträgt 916 mPas. Anschließend werden 145 g einer wässrigen Lösung (50 Gew.-%) von ethoxyliertem Diethylentriamin (jedes NH-Wasserstoffatom ist im Mittel einfach ethoxyliert) zugegeben.

Vorlage:

551 g vollentsalztes Wasser
30 10,85 Zulauf 2

Zulauf 1:

35 953 g des Säurepolymers A2 aus Beispiel 7a
595 g Styrol
213 g Methylmethacrylat
43 g 2-Hydroxyethylacrylat

40 Zulauf 2:

100 g vollentsalztes Wasser
8,5 g Natriumperoxodisulfat

45 Vergleichsbeispiel V1:

35

In einem 4 l-Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) werden 516 g Wasser, 1 020 g einer 50,0 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Säurepolymerisats, aufgebaut aus 50 Gewichtsteilen Acrylsäureeinheiten und 50 Gewichtsteilen Maleinsäureeinheiten (pH-Wert 0,8, 5 K-Wert 12), 319 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Lösung eines ethoxylierten Oleylamins (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12, Lutensol®FA der Fa. BASF AG), 5 Gew.-% des Zulaufs 1 und 10 Gew.-% des Zulaufs 2 vorgelegt und auf 85 °C erhitzt. Nach 2 min werden bei dieser Temperatur die Restmenge von Zulauf 1 innerhalb von 3 10 h und die Restmenge von Zulauf 2 innerhalb von 3,5 h räumlich getrennt zudosiert. Anschließend wird noch 30 min bei dieser Temperatur nachpolymerisiert und das Reaktionsgemisch abgekühlt. Die so erhaltene Polymerdispersion enthält 49,0 Gew.-% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 1,9. Die Viskosität der erhaltenen Polymerdispersion beträgt 97 mPas (bei 250 s⁻¹). 15

Zulauf 1:

- 20 637 g Styrol
170 g Methylmethacrylat
43 g 2-Hydroxyethylacrylat

Zulauf 2:

- 25 150 g vollentsalztes Wasser
8,5 g Natriumperoxodisulfat

- 30 In einem 1 l-Glasgefäß werden 445 g der in Beispiel V1 hergestellten Dispersion mit 53,4 g einer wässrigen Lösung von 2,2',2''-Nitrilo-triethanol (50 Gew.-%) versetzt und innig gerührt. Der pH-Wert der Mischung beträgt 3,2.

- 35 Vergleichsbeispiel V2:

- 40 In einem 4 l Glasgefäß mit Ankerrührer wurden 590 g Wasser, 4,7 g einer 15 %igen wässrigen Natriumlaurylsulfatlösung, 35 g Styrol, 35 g Ethylacrylat und 2,1 g Acrylsäure vorgelegt und auf 85 °C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde zeitgleich mit der Zugabe der Zuläufe 1 und 2 begonnen. Zulauf 1 bestand aus einer gerührten Emulsion von 550 g Wasser, 88,6 g 15 %iger Natriumlaurylsulfat-Lösung, 665 g Styrol, 665 g Ethylacrylat und 40 g 45 Acrylsäure und wurde innerhalb von 3 h zudosiert. Zulauf 2 war eine Lösung von 8,4 g Natriumperoxodisulfat in 200 g Wasser und wurde innerhalb von 3,5 h zudosiert. Anschließend wurde auf 70 °C

abgekühlt und innerhalb von 1 h 14 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von t-Butylhydroperoxid sowie 6,3 g einer 20 %igen wässrigen Hydroxymethansulfonsäure-Natriumsalzlösung zugegeben. FG: 50,3 %, LD-Wert: 73, pH: 1,7.

5 200 g der so hergestellten wässrigen Dispersion wurden innerhalb von 15 min unter Rühren zu einer Mischung aus 470 g einer 50,0 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Säurepolymerisats (aufgebaut aus 50 Gewichtsteilen Acrylsäureeinheiten und 50 Gewichts-
10 teilen Maleinsäureeinheiten, pH-Wert 0,8, K-Wert 12), 319 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Lösung eines ethoxylierten Oleylamins (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12, Lutensol®FA der Fa. BASF AG) und 70 g 2,2',2"-Nitrilo-triethanol gegeben. Der Feststoffgehalt dieser Mischung betrug 53 %, der pH-wert 3,1 und die Viskosität
15 190 mPas.

Verdünnbarkeit der Beispieldispersionen:

	Beispiel	Verdünnbarkeit
20	1b	+
	2	+
	3	+
	4	+
25	5	+
	6b	+
	7b	+
	V1	-
30	V2	+

A) Prüfung als Bindemittel für Naturfasermatten

Eine Fasermatte aus einem 1:1-Gemisch von Jute- und Sisalfasern (mittleres Flächengewicht 1 200 g/m², Restfeuchtegehalt 7 %, Hersteller Braunschweiger Jute- und Flachs Industriebetriebs-GmbH)
35 wird mittels einer Foulard-Walze (Hersteller Werner Mathis AC, Niederhasli/CH, Typ Mathis 2-Walzen Laborfoulard, Typ VFM) mit den genannten Bindemitteln imprägniert. Diese werden dazu auf einen Feststoffgehalt von 25 % verdünnt. Bezogen auf das trockene
40 Fasergewicht werden 30 Gew.-% nichtflüchtige Bindemittelanteile aufgebracht.

Die imprägnierten Fasermatten (35 x 30 cm) werden in einem Umlufttrockenschrank bei 80 °C auf einen Restfeuchtegehalt von 10 %
45 bezogen auf trockene Fasern getrocknet und mit einer hydraulischen Presse (Hersteller Fa. Wickert Maschinenbau GmbH, Landau, Modell WKP 600/3,5/3) bei einer Presstemperatur von 200 °C für

37

60 sec zwischen 2 Metallplatten mit 2 mm Abstandshaltern verpresst. Dabei wird zunächst 30 sec ein Pressdruck von 50 bar eingestellt, nach einer 3 sec anhaltenden Druckentlastung wird anschließend noch 27 sec lang ein Druck von 100 bar ausgeübt.

5

Die erhaltenen Faserplatten werden 24 h im Normklima bei 23 °C/65 % relativer Feuchte gelagert und anschließend geprüft. Der Biegemodul wird mittels Dreipunkt-Biegeversuch nach DIN 52352 bei verschiedenen Prüftemperaturen (23, 60 und 120 °C) gemessen.

- 10 Die Dickenquellung (DQ) wird als relative Zunahme der Dicke von 3 x 30 cm großen Streifen der verpressten Fasermatten nach 7 d Lagerung in einem Klimaschrank (Fa. Weiss Umwelttechnik GmbH, Reiskirchen/D, Modell SB22/300/40) bei 80 °C und 90 % relativer Feuchte bestimmt.

15

Jute-Sisal Faserplatten 30 Gew.-% Bindemittel

Bindemittel	Bsp. Nr.	1b	2	3	4	V1
Dicke	mm	2,04	2,19	1,9	1,95	1,98
20 Dichte	g/cm ³	0,72	0,7	0,78	0,75	0,71
Dickenquellung	%	15	16	12	13	24

25	Jute-Sisal Faserplatten 30 Gew.-% Bindemittel				
	Bindemittel	Bsp. Nr.	3	4	V1
30	Biegemodul 23 °C	N/mm ²	4 000	4 300	3 500
	Biegemodul 60 °C	N/mm ²	3 900	3 700	2 900
	Biegemodul 120 °C	N/mm ²	1 700	1 600	1 200

B) Prüfung als Bindemittel für Holzfasern

- 35 In einem Refiner werden Fichtholz hackschnitzel thermomechanisch aufgeschlossen (siehe: "Gewinnung und Eigenschaften von Holzfasern", Holzzentralblatt Nr. 36 vom 24.03.1999, S. 516-517), in einer Blow-Line mit dem genannten Bindemittel beleimt (Bindemittelflottenkonzentration 35 %, Auftragsmenge 15 Gew.-%, fest bezogen auf die trockenen Holzfasern) und in einem Faserstoffstrom-
- 40 trockner mit heißer Luft getrocknet (Eingangstemperatur 120 °C, Ausgangstemperatur 80 °C).

- 200 g der beleimten Fasern (Restfeuchte ca. 12 % bezogen auf trockene Fasern, mittlere Faserlänge ca. 3 mm) werden zu
- 45 30 x 30 cm großen Fasermatten ausgestreut. Diese Fasermatten werden mit einer hydraulischen Presse (Fa. Wickert Maschinenbau GmbH, Landau, Modell WKP 600/3,5/3) bei einer Presstemperatur von

200 °C für 105 sec zwischen 2 Metallplatten mit 2 mm Abstandshaltern verpresst. Dabei wird zunächst 45 sec ein Pressendruck von 50 bar eingestellt, nach einer 5 sec anhaltenden Druckentlastung wird noch 55 sec lang ein Druck von 200 bar ausgeübt.

5

Die erhaltenen Faserplatten werden 24 h im Normklima bei 23 °C/65 % relative Feuchte gelagert und anschließend geprüft. Der Biegemodul bei 23 °C wird mittels Dreipunkt-Biegeversuch nach DIN 52352 gemessen. Die Dickenquellung der Holzfaserplatten wird

10 als relative Zunahme der Dicke von 2 x 2 cm großen Probenkörper nach 24 h Lagerung in entmineralisiertem Wasser analog zur DIN 52351 bestimmt.

Holzfaserplatten, 15 Gew.-% Bindemittel

15

Bindemittel	Bsp. Nr.	3	V2
Plattendicke	mm	2,1	2
Dichte	g/cm ³	0,92	0,97
Biegemodul	N/mm ²	3 300	3 300
20 Dickenquellung	%	21	34

C) Prüfung als Bindemittel für Korkgranulat:

In einem Kenwood-Labormischer werden 80 g getrocknetes Korkgranulat (gereinigter und gemahlener Kork, Schüttdichte 60 g/l, mittlere Partikelgröße 1,5 mm) und 35 g des 40 %igen Bindemittels aus Beispiel 5 für 2 min vermischt. Die mit Bindemittel beaufschlagten Korkpartikel werden ohne weitere Trocknung in eine zweiteilige Metallform (Innenabmessung 15 x 15 cm) gefüllt und vorverdichtet. Boden und Stempel der Form sind zum Abführen des freigesetzten Wasserdampfs mit Entlüftungslöchern perforiert. Die Metallform wird in einer auf 115 °C vorgeheizten Wickert-Presse (s. A) für 2 h bei einem Pressdruck von 100 bar gehalten.

35 Es wird ein Korkblock mit einer Dichte von 0,20 g/cm³ erhalten. Die Dickenquellung von 5 x 5 x 3 cm großen Probenkörpern aus diesem Block nach 24 h Lagerung in entmineralisiertem Wasser bei 23 °C beträgt 2,2 %. Nach dreistündigem Kochen in entmineralisiertem Wasser beträgt die Dickenquellung 1 %. Ein wie zuvor be-

40 schriebener Korkblock wird mit einer Bandsäge in 5 mm dicke Probenplatten zerschnitten. Die Zugfestigkeit dieser flexiblen Korkplatten gemessen nach ISO 7322 beträgt 0,6 MPa.

In einem Kenwood-Labormischer werden 130 g getrocknetes Korkgranulat (gereinigter und gemahlener Kork, Schüttdichte 90 g/l, mittlere Partikelgröße ca. 8 mm) und 21 g je 50 %iger Bindemittel aus den unten aufgeführten Beispielen für 2 min vermischt. Die

39

mit Bindemittel beaufschlagten Korkpartikel werden ohne weitere Trocknung in der oben beschriebenen Metallform bei einer Press-temperatur von 130 °C für 2 h bei einem Pressdruck von 100 bar verpresst.

5

Aus diesen starren Korkblöcken werden 5 x 5 x 3 cm große Probekörper geschnitten, deren Dickenquellung unter den oben angegebenen Prüfbedingungen getestet wird.

10 Bindemittel	Bsp. Nr.	2	3	6b	7b
Dickenquellung (24 h H ₂ O, 23°C)	%	1	1	3	1
Dickenquellung (3 h Kochen in H ₂ O)	%	12	18	17	15

D) Prüfung als Bindemittel für feinteilige mineralische Materialien

300 g Quarzsand H34 wurden mit den Bindemittel-Zusammensetzungen bei Raumtemperatur vermischt (5 Gew.-% trockenes Bindemittel, bezogen auf Sand). Aus den feuchten Mischungen werden in einer entsprechenden Metallform Prüfkörper (Fischer-Riegel) mit den Abmessungen 17 x 2,3 x 2,3 cm geformt, verdichtet und nach dem Entformen 2 h bei 125 °C im Umluftofen ausgehärtet. Zum Verdichten wird eine Ramme von Typ PRA der Georg Fischer AG eingesetzt.

25 Die Biegefestigkeit der so hergestellten Fischer-Riegel wird im trockenen Zustand bei 23 °C und 100 °C Prüfkörpertemperatur in einem Festigkeitsprüfapparat Typ PFG mit der Prüfvorrichtung PBV (Fa. Georg Fischer, Schaffhausen/CH) bestimmt. Weiterhin wird auch die Biegefestigkeit der Fischer-Riegel nach einer Stunde Lagerung in entmineralisiertem Wasser bei 23 °C, in nassem Zustand

35

Sandprüfkörper, 5 Gew.-% Bindemittel fest

Bindemittel	Bsp. Nr.	3	4	V1
40 Biegefestigkeit, trocken 23 °C	N/cm ²	1 250	1 270	1 230
Biegefestigkeit, trocken 100 °C	N/cm ²	1 120	1 130	950
Biegefestigkeit, nass, 23 °C	N/cm ²	950	1 080	470

E) Prüfung als Beschichtung

45

40

Das Bindemittel aus Beispiel 5 wird mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgetragen, die Schichtdicke des nassen Films beträgt 200 µm. Der Film wurde 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurden die Proben im Trockenschrank bei angegebenen 5 Temperaturen und Zeiten ausgehärtet.

Die Pendelhärte wurde nach König (DIN 53157) mit einem Pendelhärtgerät Labotron 5852 der Fa. Byk Mallinckrodt GmbH bestimmt.

10

Vernetzungszeit bei 150 °C in min	Pendelhärte in sec
0	10
2	23
5	76
10	126
15	132

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

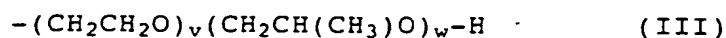
1. Wässrige Polymerdispersion, enthaltend dispergierte Polymer-
 5 teilchen mindestens eines Polymerisats A1, das erhältlich ist durch radikalische Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Polymerisats A2, das aufgebaut ist aus
- 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesät-
 10 tigten Mono- und/oder Dicarbonsäure,
 - 0,5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer ethylenisch ungesät-
 15 tigten Verbindung, die ausgewählt ist unter den Estern ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und den Halb-
 estern und Diestern ethylenisch ungesättigter Dicarbon-
 säuren mit einem mindestens eine Hydroxylgruppe aufwei-
 senden Amin,
 - bis zu 20 Gew.-% mindestens eines weiteren Monomers.
- 20 2. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, wobei das Polyme-
 risat A2 als ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicar-
 bonsäure mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt
 25 ist unter C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren und C₄-C₈-Dicarbonsäuren,
 vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumar-
 säure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure und Itaconsäure.
3. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden An-
 30 sprüche, wobei das mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisende
 Amin ausgewählt ist unter Aminen der allgemeinen Formel
- $$R^cNR^aR^b$$
- wobei
- 35 R^c für C₆- bis C₂₂-Alkyl, C₆- bis C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-al-
 kyl oder Aryl-C₆-C₂₂-alkenyl steht, wobei der Alkenylrest
 1,2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen
 kann,
- 40 R^a für Hydroxy-C₁-C₆-alkyl oder einen Rest der Formel II
- $$-(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH(CH_3)O)_y-H \quad (II)$$

steht, wobei

in der Formel II die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und x und y unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus x und y > 1 ist,

R^b für Wasserstoff, C₁- bis C₂₂-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₆-alkyl, C₆- bis C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkyl, Aryl-C₆-C₂₂-alkenyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht, wobei der Alkenylrest 1,2 oder 3 nicht benachbarte Doppelbindungen aufweisen kann,

oder R^b für einen Rest der Formel III



steht, wobei

in der Formel III die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen,

und Mischungen davon.

4. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis auf Feststoffbasis von Polymerisat A1 zu Polymerisat A2 im Bereich von 7:1 bis 1:7, vorzugsweise 3:1 bis 1:3, liegt.

5. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die außerdem bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat A2, mindestens einesamins der Formel



wie in Anspruch 3 definiert, enthält.

6. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die außerdem mindestens einen Amin- oder Amid-Ver-netzer mit mindestens zwei Hydroxygruppen enthält.

7. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die außerdem mindestens einen Reaktionsbeschleuniger enthält.

8. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 7, wobei der Reak-tionsbeschleuniger ausgewählt ist unter phosphorhaltigen Ver-bindungen, bevorzugt hypophosphorige Säure und deren Alkali- und Erdalkalisalzen.

43

9. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat A1 aufgebaut ist aus

- 5 - 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren für das Polymerisat, mindestens eines ethylenisch ungesättigten Hauptmonomeren und
- 10 - bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren für das Polymerisat, mindestens eines ethylenisch ungesättigten Comonomeren.

10. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend

- 15 - 70 bis 50 Gew.-% Polymerisat A1,
- 30 bis 50 Gew.-% Polymerisat A2,
- 0 bis 10 Gew.-% oberflächenaktives alkoxyliertes Alkylamin,
- 0 bis 20 Gew.-% hydroxylgruppenhaltiger Vernetzer, und
- 20 - 0 bis 5 Gew.-% Reaktionsbeschleuniger.

11. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10 durch radikalische Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren zu einem Polymerisat A1, wobei die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Polymerisats A2 erfolgt.

12. Gebundenes Substrat, erhältlich durch Behandeln eines Substrats mit einer wässrigen Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und anschließende Härtung.

13. Substrat nach Anspruch 12 in Form eines Formkörpers.

14. Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Bindemittel für Substrate, bevorzugt Formkörper, besonders bevorzugt für Formkörper aus faserigen oder körnigen Materialien, die insbesondere ausgewählt sind unter Holzschnitzeln, Holzfasern, Textilfasern, Glasfasern, Mineralfasern, Naturfasern, Korkschnitzeln und Sand.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No.

PCT/EP 00/10108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/26 C08F265/10 D04H1/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F D04H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 29 161 A (BASF AG) 14 January 1999 (1999-01-14) cited in the application examples 1,2,4-9	1-5,9-14
P,X	EP 1 018 523 A (BASF AG) 12 July 2000 (2000-07-12) cited in the application claims; examples	1-5,9-14
X	AN 96-515029: DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL A. PLASTICS, POLYMERS., vol. 1996, no. 51, XP002158223 DERWENT PUBLICATIONS, LONDON., GB examples & JP 08 269115 A (SANYO CHEM IND KK) 15 October 1996 (1996-10-15) the whole document	1-5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2001

Date of making of the international search report

13/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 00/10108

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19729161 A	14-01-1999	AU 8859498 A BR 9810683 A CN 1265125 T WO 9902591 A EP 0996668 A	08-02-1999 22-08-2000 30-08-2000 21-01-1999 03-05-2000
EP 1018523 A	12-07-2000	DE 19900459 A	13-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10108

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F2/26 C08F265/10 D04H1/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F D04H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 29 161 A (BASF AG) 14. Januar 1999 (1999-01-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2,4-9	1-5,9-14
P,X	EP 1 018 523 A (BASF AG) 12. Juli 2000 (2000-07-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-5,9-14
X	AN 96-515029: DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL A. PLASTICS, POLYMERS., Bd. 1996, Nr. 51, XP002158223 DERWENT PUBLICATIONS, LONDON., GB Beispiele & JP 08 269115 A (SANYO CHEM IND KK) 15. Oktober 1996 (1996-10-15) das ganze Dokument	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören .

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10108

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19729161 A	14-01-1999	AU 8859498 A	08-02-1999
		BR 9810683 A	22-08-2000
		CN 1265125 T	30-08-2000
		WO 9902591 A	21-01-1999
		EP 0996668 A	03-05-2000
EP 1018523 A	12-07-2000	DE 19900459 A	13-07-2000